PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04297023 A

(43) Date of publication of application: 21.10.92

(51) Int. CI

H01L 21/205 H01L 33/00 // H01S 3/18

(21) Application number: 03089840

(22) Date of filing: 27.03.91

(30) Priority: 31.01.91 JP 03 32259

(54) CRYSTAL GROWTH METHOD OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the crystallizability and surface morphology of a gallium nitride compound semiconductor, and to grow the gallium nitride compound semiconductor stably with excellent yield.

(71) Applicant:

NICHIA CHEM IND LTD

(72) Inventor:

NAKAMURA SHUJI

CONSTITUTION: The crystal of a gallium nitride compound semiconductor is grown on the surface of a buffer layer shown in general formula $Ga_xAl_{x-1}N$ (where (x) is kept within a range of 0<x21). The crystallizability of the gallium nitride compound semiconductor grown on the surface of the buffer layer can remarkably be improved.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

訂正有り

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-297023

(43)公開日 平成4年(1992)10月21日

(51) Int.Cl.5

識別記号

FI

技術表示箇所

H 0 1 L 21/205

7739 - 4M

庁内整理番号

33/00

C 8934-4M

H O 1 S 3/18

9170 - 4M

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21)出願番号

特願平3-89840

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(22)出願日

(32)優先日

平成3年(1991)3月27日

平3(1991)1月31日

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特額平3~32259

(74)代理人 弁理士 豊栖 康弘

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法

(57)【要約】

【目的】 窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および 表面モフォロジーを改善し、さらに窒化ガリウム系化合 物半導体を安定して、歩留よく成長する。

【構成】 一般式が、GaiAli-iN(但しxは0<x **≤1の範囲である)で示されるパッファ層の表面に、窒** 化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる。

【効果】 バッファ層の表面に成長される窒化ガリウム 系化合物半導体の結晶性を飛躍的に向上できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応容器内に反応ガスを供給し、低温で成長させるパッファ層の上に、高温で成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法において、前記パッファ層の一般式が、GarAli-IN(但しXは0<X≦1の範囲である)で示されることを特徴とする変化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項2】 基板の上に、一般式がGarAlı-rN (但しXは0くX≤1の範囲である。) で示されるバッファ層を成長させ、このバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項3】 窒化ガリウム系化合物半導体の上に、一般式がG ar A I_{1-r} N (但しXは0 $< X \le 1$ の範囲である。)で示されるバッファ層を成長させ、さらにこのバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる請求項1 記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項4】 前記バッファ層の厚さが0、002μm 以上、0、5μm以下であることを特徴とする請求項1 記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はサファイア等の基板上に、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法に関し、特に結晶性の優れた窒化ガリウム系半導体化合物のエピタキシャル層の成長方法に関する。

[0002]

【従来の技術及びその問題点】最近、窒化ガリウム系化合物半導体、例えば、一般式が [GarAli-IN (但 30 し、Xは0≦X≦1の範囲にある)] の青色発光デバイスが注目されている。窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法として、有機金属化合物気相成長法(以下MOCVD法という。)がよく知られている。この方法はサファイア基板を設置した反応容器内に、反応ガスとして有機金属化合物ガスを供給し、結晶成長温度をおよそ900℃~1100℃の高温で保持して、基板上に化合物半導体結晶のエピタキシャル層を成長させる方法である。例えばGaNエピタキシャル層を成長させる場合には、III族ガスとしてトリメチルガリウムと、V 40族ガスとしてアンモニアガスとを使用する。

【0003】このようにして成長させた窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を発光デバイスとして用いるためには、第一に結晶性を向上させることが不可欠である。

【0004】また、MOCVD法を用いてサファイア基 板上に直接成長された、例えばGaN層の表面は、6角 ピラミッド状、ないしは6角柱状の成長パターンとなっ て無数の凹凸ができ、その表面モフォロジーが極めて悪 くなる欠点がある。表面に無数の凹凸がある表面モフォ ロジーの極めて悪い半導体の結晶層を使用して青色発光 デバイスを作ることは、非常に歩留が悪く、ほとんど不 可能であった。

【0005】このような問題を解決するために、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる前に、基板上にA1Nのバッファ層を成長させる方法が提案されている {Appl.Phys.Lett 48,(1986),353、(アプライド フィズィックス レターズ48巻、1986年、353頁、および特開平2-229476号公報)。この方法は、サファイア基板上に、成長温度400~900℃の低温で、膜厚が100~500オングストロームのAlNのパッファ層を設けるものである。この方法はパッファ層であるA1N層上にGaNを成長させることによって、GaN半導体層の結晶性および表面モフォロジーを改善できる特徴がある。

[0006]

20

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記方法は、パッファ層の成長条件が厳しく制限され、しかも膜厚を100~500オングストロームと非常に薄い範囲に厳密に設定する必要があるため、そのパッファ層を、大面積のサファイア基板、例えば約50mmゆのサファイア基板上全面に、均一に一定の膜厚で形成することが困難である。したがって、そのパッファ層の上に形成する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モフォロジーを歩留よく改善することが困難であり、またその結晶性は未だ実用的な発光ダイオード、半導体レーザー等を作るまでには至っておらず、さらなる結晶性の向上が必要であった。

【0007】本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところはパッファ層上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モフォロジーが実用レベルにまで改善でき、さらに窒化ガリウム系化合物半導体が安定して、歩留よく成長できるための、成長方法を提供するものである。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、反応容器内に反応ガスを供給し、低温で成長させるバッファ層の上に、高温で成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法であって、前記パッファ層の一般式が Ga_1A 1_{1-1} Nで表されることを特徴とするものである。但しXは0<X \leq 1o%囲に特定される。

【0009】前記パッファ層の厚さは 0.002μ m以上、 0.5μ m以下、さらに好ましくは $0.01\sim0.2\mu$ mの範囲に調整する。その厚さが 0.02μ mより薄く、また、 0.5μ mより厚いと、パッファ層の上に形成する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶の表面モフォロジーが悪くなる傾向にある。

て無数の凹凸ができ、その表面モフォロジーが極めて悪 【0010】また前記バッファ層の成長温度は200でくなる欠点がある。表面に無数の凹凸がある表面モフォ ϖ 以上900で以下、好ましくは400~800での範囲

に調整する。200℃より低いと、バッファ層が形成し にくく、また900℃より高いと、バッファ層が単結晶 となってしまい、以下に述べるパッファ層としての作用 を果たさなくなる傾向にある。

[0011]

【作用】図1にGarAli-xN(0<X≦1)をパッフ ァ層として、その上に 窒化ガリウム系化合物半導体の 結晶を成長させた場合のエピタキシャルウエハーの構造 を表す断面図を示し、図2にAINをパッファ層とし て、同じくその上に同じく結晶を成長させた場合の、エ 10 ピタキシャルウエハーの構造を表す断面図を示す。本発 明のパッファ層は従来のパッファ層に比べて、厚さの許 容範囲が大きいため、歩留良くバッファ層および窒化ガ リウム系化合物半導体結晶が成長できる。

【0012】ところでAINをバッファー層として窒化 ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法はThin Solid Films. 163, (1988), 415 (ツィン ソリッド フ ィルムズ 163巻、1988年、415頁)、および Appl. Phys. Lett 48, (1986), 353 (アプライド フィズィ ックス レターズ 48巻、1986年、353頁) 等 20 に詳しく述べられているが、それらの文献に記載されて いるバッファ層の作用を簡単に述べると以下の内容であ

【0013】低温(約600℃)で成長させるAINは 多結晶層であり、この層が、例えばGaNを成長させる ために約1000℃にまで温度を上げる際、層が部分的 に単結晶化する。部分的に単結晶化した部分が、100 0℃でGaNを成長させる時に方位の揃った種結晶とな り、その種結晶からGaN結晶が成長し、均一なGaN 単結晶層が成長できる。バッファ層がないときはサファ イア基板自身が種結晶となるため、方位が大きくばらつ いたGaNの六角柱の結晶が成長してしまうという内容 である。

【0014】本発明のようにGarAli-rN(0<X≦ 1) をパッファ層として形成した場合を従来のAIN をバッファ層とした場合と比較すると以下のようになる と考えられる。

【0015】まずパッファ層として、例えばX=1のG aNを形成する場合を考えると、GaNの融点は110 0℃であり、AlNの融点は1700℃である。このた 40 め600℃でGaNのパッファ層を形成すると、パッフ ァ層は多結晶の層が成長する。次にこの多結晶のGaN バッファ層の上にGaNのエピタキシャル層を成長する ために1000℃まで温度を上げると、GaNのパッフ ァ層は部分的に単結晶化し、AINをバッファ層とした 場合と同様に、GaNエピタキシャル層用の種結晶とし て作用することになる。

【0016】しかもAINをパッファ層として形成した 場合よりも.

結晶化しやすい。このため、バッファ層の厚さを、厚く してもバッファー層としての効果が期待できる。

② パッファ層がGaNなので、その上にGaNのエピ タキシャル層を成長する場合、同一材料の上に同一材料 を成長するため結晶性の向上が期待できる。等の利点が あると考えられる。

【0017】以上のことを確認するため、AIN、Ga o.s A lo.s N、G a Nの 3 種類のパッファ層を 6 0 0℃ でそれぞれサファイア基板上に形成し、その上に100 0℃でGaNエピタキシャル層を4μmの厚さで成長し た場合の、GaNエピタキシャル層のダブルクリスタル X線ロッキングロッキングカーブの半値巾(FWMH: full width at half-maximum) とパッファー層の膜厚と の関係を求めた図を図るに表す。FWMHは小さいほど 結晶性がよい。

【0018】図3に示すようにGaNをパッファ層とし て形成した方が、広いバッファ層の膜厚範囲で結晶性が よく、Gao.sAlo.sNはその中間に位置し、上記考察 どおりの効果があることが判明した。

【0019】図4~図7に、サファイア基板上に形成す るGaNパッファ層の膜厚を変え、さらにその上にGa Nのエピタキシャル層を 4μ m成長させた場合の、GaNエピタキシャル層の表面の構造を表す顕微鏡写真図を 示す。図4から図7まで順に、パッファ層厚さは0.0 02μm, 0.07μm, 0.20μm, 0μm (パッ ファ層無し)である。

【0020】これらの図を見ても分かるように、パッフ ァ層がない場合は、表面に6角柱状の結晶が現れる。パ ッファ層を形成する際の条件にもよるが、パッファ層を 形成するにしたがって表 面が鏡面均一になる傾向があ る。しかしパッファ層が厚すぎると、表面の状態(表面 モフォロジー)が悪くなる傾向にある。したがって好ま しいバッファ層の厚さは0.01μmから0.2μmの 間である。

【0021】また本発明の結晶成長方法によるパッファ 層は、サファイア基板上だけでなく窒化ガリウム系化合 物半導体のエピタキシャル層を有する層であれば、どの 層に形成してもよい。例えばn型GaNエピタキシャル 層の上に、p型不鈍物であるMgがドープされたp型G aNのエピタキシャル層を形成したい場合、前記n型G aNエピタキシャル層の上にパッファ層を形成し、その バッファ層の上にp型GaNエピタキシャル層を成長さ せることもできる。

[0022]

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。但し以下 に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための 方法を例示するものであっ て、本発明の方法は成長条 件、有機金属化合物ガスの種類、使用材料等を下記のも のに特定するものではない。この発明の成長方法は、特 ① 融点が低いので温度を上昇しているときに容易に単 50 許請求の範囲において種々の変更を加えることができ

5

る。

【0023】図8に示す装置を用いて窒化ガリウム系化 合物半導体の結晶成長を行った。

[実施例1] 下記の工程でサファイア基板にGaNのエ ピタキシャル層を4μmの膜厚で成長させた。

- ① 洗浄された2インチャのサファイア基板をサセプタ - 2の上に載せる。
- ② ステンレス製の反応容器1内の空気を、排気ポンプ 6 で排気した後、さらに内部をH2で置換する。
- ③ その後、H2ガスを反応ガス噴射管4と、反応容器 1上部の副噴射管5とから、反応容器1内に供給しなが ら、サセプター2をヒータ3によって1060℃まで加 熱する。
- ④ この状態を10分間保持し、サファイア基板表面の 酸化膜を除去する。
- ⑤ 次にサセプター2の温度を500℃まで下げて、温 度が安定するまで静置する。
- ⑥ 続いて副噴射管5からH2とN2の混合ガスを供給 し、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH2ガスの 混合ガスを供給する。副噴射管5から供給するH:ガス 20 とN:ガスの流量はそれぞれ10リットル/分、反応ガ ス噴射管4から供給するアンモニアガスの流量は4リッ トル/分、H2ガスの流量は1リットル/分とし、この 状態でサセプター2の温度が500℃に安定するまで待 つ。
- ① その後、パッファー層を形成するため、反応ガス噴 射管4からアンモニアガスとH2ガスに加えて、TMG (トリメチルガリウム) ガスを2. 7×10⁻⁵ モル/ 分で1分間流す。
- ® 次にTMGガスのみを止めて、バッファ層の成長を 30 止める。ここで膜厚 O. O 2 μmのバッファ層が形成で きた。さらに他のガスは流しながらサセプター2の温度 を1000℃まで上昇させる。
- ⑨ サセプター2の温度が1020℃まで上昇した後、 反応ガス噴射管 4 からアンモニアガスとH2 ガスに加え て、TMGガスを 5. 4×10⁻⁵ モル/分の流量で 6 O 分間供給して、G a Nエピタキシャル層を、4. 0 μ mの膜厚で成長させる。この間、副噴射管5から常にH 2とN:ガスを前述の条件で供給し続け、反応ガスで反応 容器内が汚染されないようにしている。またサセプター 40 2は均一に結晶が成長するように、モータ7で5 r pm で回転させる。なお当然のことではあるが、ガスを供給 している間、排気ポンプ6の配管と分岐した排気管8か ら、供給しているガスを外部へ放出している。上記のよ うにしてサファイア基板上に、膜厚O. O2μmのGa Nバッファ層、その上に4 mmのGaNエピタキシャル 層を成長させた。

【0024】 [比較例1] ⑦のパッファ層を形成する工 程において、AINのバッファ層を0.02μmの膜厚 で形成する以外は、実施例1と同様にしてAINバッフ 50 において、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH2

ァ層の上に4μmのGaNエピタキシャル層を成長させ た。なおAINバッファ層を形成する際、⑦において、 反応ガス噴射管 4 からアンモニアガスとH₂ガスに加え て、TMA(トリメチルアルミニウム)を2. 7×10 ごモル/分で1分間流した。

【0025】成長後ホール測定を室温で行い、本発明に よるGaNエピタキシャル層と、比較例1によるGaN エピタキシャル層の、キャリアー濃度と移動度とをそれ ぞれ求め、その結果による、キャリアー濃度、および移 動度の面内分布を表す図を、図9および図10に示す。 本発明は図9、比較例は図10、キャリア濃度は●、移 動度は○で示している。

【0026】ノンドープの結晶を成長した場合はキャリ ア濃度が小さく、しかも移動度が大きい程、結晶性が良 くまた不純物濃度が小さいことを表す。

【0027】本発明によるGaNは、キャリア濃度が4 ×10¹⁶/cm³、移動度 600cm²/Y·secと非常によい 値を示す。一方、AINをパッファ層とした比較例1 は、キャリア濃度が1×1018/cm3、および移動度が 約90cm²/V·secであった。

【0028】 [実施例2] ⑦のバッファ層を形成する工 程において、GaωsAlωsNのバッファ層を0.02 μmの膜厚で形成する以外は、実施例1と同様にしてバ ッファ層の上にGaNエピタキシャル層を成長した。な おパッファ層を形成する際、反応ガス噴射管4からアン モニアガスと、Hz ガスに加えて、TMGを2.7×1 0-5モル/分、TMAを2. 7×10-5モル/分でそれ ぞれ0、5分間流した。このGaNエピタキシャル層も 図3に示すように、優れたX線ロッキングカーブを示 し、また顕微鏡観察による表面モフォロジーは実施例1 と同等、キャリア濃度および移動度は、実施例1と比較 例1との中間に位置するものであった。

【0029】 [実施例3] ⑥においてバッファー層の成 長温度を600℃とし、⑦のガス流時間を2.5分間に 変えて、パッファ層の膜厚を0.05μmとする他は、 実施例1と同様にしてGaNエピタキシャル層を成長し た。このGaNエピタキシャル層も表面モフォロジーは 実施例1と同等、X線ロッキングカーブの半値巾は3分 と優れた結晶性を示し、キャリア濃度、移動度とも実施 例1と同等であった。

【0030】 [実施例4] ⑥においてバッファー層の成 長温度を800℃とする他は、実施例1と同様にしてG aNエピタキシャル層を成長した。このGaNエピタキ シャル層も表面モフォロジーは実施例1と同等、X線ロ ッキングカーブの半値巾は3分と優れた結晶性を示し、 キャリア濃度、移動度とも実施例1と同等であった。

【0031】 [実施例5] ⑦のパッファ層を形成する工 程において、実施例2と同様の条件で、 Gao.sAl 。;Nのパッファ層を 0、 0 2 μmの膜厚で形成し、⑨

ガスに加えて、TMAガスを2. 7×10-5モル/分、 TMGガスを2. 7×10⁻⁵ モル/分の流量で60分間 供給して、Gao.sAlo.sNエピタキシャル層を4.0 μmの膜厚で成長させる他は、実施例1と同様にして、 サファイア基板上に、膜厚0.02μmのGao.sAl o.s Nパッファ層と、その上に4μmのGao.s A·lo.s Nエピタキシャル層を成長させた。このGao.sAlo.s Nエピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と 同等であった。

【0032】 [実施例6] ⑨において、アンモニアガ 10 ス、H2ガス、およびTMGガスに加えて、Cp2Mg (ピスシクロペンタジエニルマグネシウム) ガスを流し ながら、GaNエピタキシャル層にp型の不純物である Mgをドープして、p型GaNエピタキシャル層を4. 0 μ m の 膜厚で成長させた。上記のようにしてサファイ ア基板上に、膜厚 0、 0 2 μmのGaNパッファ層、そ の上にMgを10²⁰/cm³ドープした膜厚4.0μmの p型GaNエピタキシャル層を成長させた。このp型G a Nエピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1 と同等であり、キャリア濃度 2. 0×10¹⁵ /cm³、移 20 動度 9. 4 cm² / V·secと窒化ガリウム系化合物半導体 では、初めてp型特性を示した。このことはこのエピタ キシャル膜の結晶性が非常に優れていることを示してい

【0033】[実施例7]実施例1で得た膜厚4μmの GaNエピタキシャル層の上に、実施例6と同様にし て、膜厚0、02μmのGaNパッファ層、その上にM gを10²⁰/cm³ドープした膜厚4.0μmのp型Ga Nエピタキシャル層を成長させた。このp型GaNエピ タキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等で 30 あり、キャリア濃度 3. 5×10¹⁵/cm³、移動度 8. 5 cm²/V·secと同じくp型特性を示した。

【0034】 [実施例8] ⑤において、アンモニアガ ス、H₂ガス、およびTMGガスに加えて、シラン(S iH₄) ガスを流しながら、GaNエピタキシャル層に n型の不純物であるSiをドープして、4.0μmの膜 厚で成長させた。上記のようにしてサファイア基板上 に、膜厚 $0.02\mu m$ のGaNパッファ層、その上に、 Siを約10²⁰/cm³ドープした膜厚4μmのn型Ga Nエピタキシャル層を成長させた。このn型GaNエピ 40 **タキシャル層も、表面モフォロジーは実施例 I と同等で** あり、キャリア濃度1.0×1019/cm3と非常に高い キャリア譲度を示した。

【0035】 [比較例2] AlNのパッファ層を0.0 2μmの膜厚で形成する以外は、実施例8と同様にSi をドープして、サファイア基板上に形成したAINパッ ファ層の上に、さらに4μmのn型GaNエピタキシャ ル層を成長させた。このn型GaNエピタキシャル層 は、キャリア濃度が 5. 0×1018/cm であり、比較 例1程のキャリア濃度は得られず、不純物により補償さ 50 1・・・反応容器

れて低くなっていると考えられる。

[0036]

【発明の効果】以上説明したように、GaiAli-iN (0 < X ≤ 1) をパッファ層に形成することによっ て、その上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の 結晶性が、飛躍的に向上する。例えば、結晶のホール瀕 定において、移動度600cm²/V·secという値は、窒化 ガリウム系化合物半導体結晶では最も優れた値である。 さらにパッファ層を形成することによって、その上に成 長させるMgをドープしたGaNエピタキシャル層が、 何の処理も無しにp型を示す。これは全く初めてのこと であり、本発明の方法で成長させた窒化ガリウム系化合 物半導体の結晶性がいかに優れているかを示すものであ る。またそのバッファ層上に成長させるSiをドープレ たn型GaNも、AINをパッファ層としたものに比較 して、非常に高いキャリア濃度を示す。さらにまた、従 来のAINパッファ層に比べて、本発明のパッファ層を 成長するための条件が緩やかである。すなわち広いバッ ファ層の厚みの範囲で、その上に成長させる窒化ガリウ ム系化合物半導体層の結晶性がよい。このため発光素子 を形成する際の量産性に優れている。このように本発明 の技術を用いることにより、窒化ガリウム系化合物半導 体の結晶を利用して、青色発光ダイオードはもちろんの こと、半導体レーザーまで、実用化に向けてその用途は 非常に大きいものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の結晶成長方法によるエピタキシャル ウエハーの構造を表す概略断面図。

【図2】 従来の結晶成長方法によるエピタキシャルウ エハーの構造を表す概略断面図。

【図3】 GaNエピタキシャル層のダブルクリスタル X線ロッキングロッキングカーブの半値巾 (FWMH) と、バッファー層の膜厚との関係を表す図。

【図4】 GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す 顕微鏡写真図。

[図5] GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す 題微鏡写真図。

GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す 【図6】 顕微鏡写真図。

【図7】 GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す 題微鏡写真図。

【図8】 本発明に使用した装置の部分機略断面図。

本発明によるGaN結晶のホール測定結果に よる、キャリアー濃度、および移動度の面内分布を表す

【図10】 従来法によるGaN結晶のホール測定結果 による、キャリアー農度、および移動度の面内分布を表 す図.

【符号の説明】

(6)

特開平4-297023

9

2・・・サセプター

3・・・ヒータ

4・・・反応ガス噴射管

5・・・副噴射管

6・・・排気ポンプ

7・・・モーター

8・・・排気管

【図1】

[図2]

GsxAlx-1N結晶 (0≤X≤1)

パッファ檀GsxAlx-1N (0<X≤1)

サファイア等板

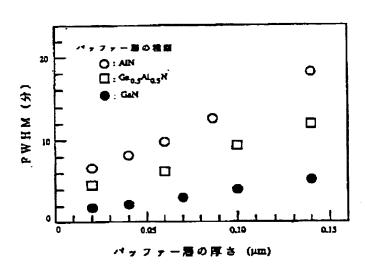
G a x A J x - t N 的品 (A A サファイア基板

(O系X系1) AINバッファ順

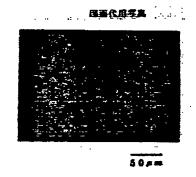
10

_

[図3]



[図4]



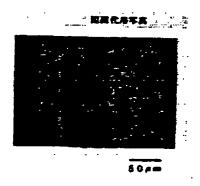
【図7】

国现代形不良 ...

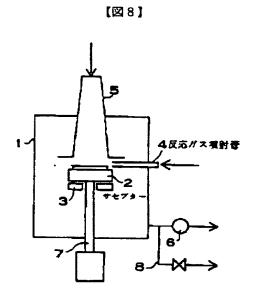
【図5】

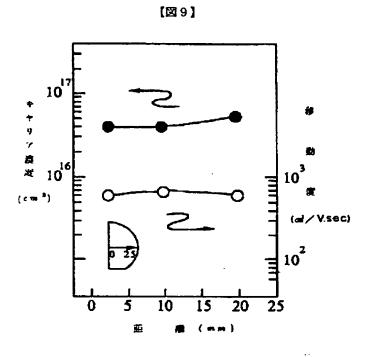
50月年

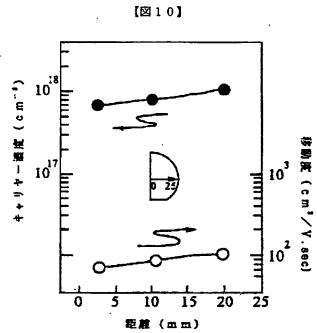
【図6】



50 A







【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成6年(1994)8月5日

【公開番号】特開平4-297023

【公開日】平成4年(1992)10月21日

【年通号数】公開特許公報4-2971

【出願番号】特願平3-89840

【国際特許分類第5版】

H01L 21/205

7352-4M

33/00

C 7376-4M

// H01S 3/18

9170-4M

【手続補正書】

【提出日】平成5年10月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応容器内に反応ガスを供給し、低温で成長させるバッファ層の上に、高温で成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法において

前記バッファ層の一般式が、Ga×Al1-xN(但し Xは0<X≤1の範囲である)で示され、さらに、その バッファ層と前記窒化ガリウム系化合物半導体とが同一 組成を有することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半 導体の結晶成長方法。

【請求項2】 基板の上に、一般式がGaxAl1-xN(但しXは0<X≤1の範囲である。)で示されるバッファ層を成長させ、このバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項3】 窒化ガリウム系化合物半導体の上に、一般式がGaxAl1-xN(但しXは0<X≤1の範囲である。)で示されるバッファ層を成長させ、さらにこのバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項4】 前記バッファ層の厚さが0.002μm 以上、0.5μm以下であることを特徴とする請求項1 記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はサファイア等の基板上

に、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法に関し、特に結晶性の優れた窒化ガリウム系半導体化 合物のエピタキシャル層の成長方法に関する。

[0002]

【従来の技術及びその問題点】最近、窒化ガリウム系化合物半導体、例えば、一般式が [GaxAli-xN(但し、 $Xは0 \le X \le 1$ の範囲にある)] の青色発光デバイスが注目されている。窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法として、有機金属化合物気相成長法(以下MOCVD法という。)がよく知られている。この方法はサファイア基板を設置した反応容器内に、反応ガスとして有機金属化合物ガスを供給し、結晶成長温度をおよそ $900 \sim 1100 \sim$ 0高温で保持して、基板上に化合物半導体結晶のエピタキシャル層を成長させる方法である。例えばGaNxc2キシャル層を成長させる場合には、III6がスとしてトリメチルガリウムと、V66がスとしてアンモニアガスとを使用する

【0003】このようにして成長させた窒化ガリウム系 化合物半導体のエピタキシャル層を発光デバイスとして 用いるためには、第一に結晶性を向上させることが不可 欠である。

【0004】また、MOCVD法を用いてサファイア基板上に直接成長された、例えばGaN層の表面は、6角ピラミッド状、ないしは6角柱状の成長パターンとなって無数の凹凸ができ、その表面モフォロジーが極めて悪くなる欠点がある。表面に無数の凹凸がある表面モフォロジーの極めて悪い半導体の結晶層を使用して青色発光デバイスを作ることは、非常に歩留が悪く、ほとんど不可能であった。

【0005】このような問題を解決するために、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる前に、基板上にAlNのバッファ層を成長させる方法が提案されている | Appl. Phys. Lett 48, (1986), 353、(アプライドフィズィックス レターズ48巻、1986年、353頁、および特開平2-22

9476号公報 | 。この方法は、サファイア基板上に、成長温度400~900℃の低温で、膜厚が100~500オングストロームのAINのバッファ層を設けるものである。この方法はバッファ層であるAIN層上にGaNを成長させることによって、GaN半導体層の結晶性および表面モフォロジーを改善できる特徴がある。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記方法は、バッファ層の成長条件が厳しく制限され、しかも膜厚を100~500オングストロームと非常に薄い範囲に厳密に設定する必要があるため、そのバッファ層を、大面積のサファイア基板、例えば約50mmøのサファイア基板上全面に、均一に一定の膜厚で形成することが困難である。したがって、そのバッファ層の上に形成する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モフォロジーを歩留よく改善することが困難であり、またその結晶性は未だ実用的な発光ダイオード、半導体レーザー等を作るまでには至っておらず、さらなる結晶性の向上が必要であった。

【0007】本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところはバッファ層上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モフォロジーが実用レベルにまで改善でき、さらに窒化ガリウム系化合物半導体が安定して、歩留よく成長できるための、成長方法を提供するものである。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、反応容器内に反応ガスを供給し、低温で成長させるバッファ層の上に、高温で成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法であって、前記バッファ層の一般式がGaxAl1-xNで表されることを特徴とするものである。但しXは0<X≦1の範囲に特定される。

【0009】前記バッファ層の厚さは 0.002μ m以上、 0.5μ m以下、さらに好ましくは $0.01\sim0.2\mu$ mの範囲に調整する。その厚さが 0.02μ mより薄く、また、 0.5μ mより厚いと、バッファ層の上に形成する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶の表面モフォロジーが悪くなる傾向にある。

【0010】また前記バッファ層の成長温度は200℃以上900℃以下、好ましくは400~800℃の範囲に調整する。200℃より低いと、バッファ層が形成しにくく、また900℃より高いと、バッファ層が単結晶となってしまい、以下に述べるバッファ層としての作用を果たさなくなる傾向にある。

[0011]

【作用】図1にGaxAl1-xN(0<X≤1)をバッファ層として、その上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させた場合のエピタキシャルウエハーの構造を表す断面図を示し、図2にAlNをバッファ層とし

て、同じくその上に、同じく結晶を成長させた場合の、 エピタキシャルウエハーの構造を表す断面図を示す。 本発明のバッファ層は従来のバッファ層に比べて、厚さ の許容範囲が大きいため、歩留良くバッファ層および窒 化ガリウム系化合物半導体結晶が成長できる。

【0012】ところでAINをバッファー層として窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法はThin Solid Films. 163, (1988), 415 (ツィン ソリッド フィルムズ 163巻、1988年、415頁)、およびAppl. Phys. Lett 48, (1986), 353 (アプライドフィズィックス レターズ 48巻、1986年、353頁)等に詳しく述べられているが、それらの文献に記載されているバッファ層の作用を簡単に述べると以下の内容である。

【0013】低温(約600℃)で成長させるAINは多結晶層であり、この層が、例えばGaNを成長させるために約1000℃にまで温度を上げる際、層が部分的に単結晶化する。部分的に単結晶化した部分が、1000℃でGaNを成長させる時に方位の揃った種結晶となり、その種結晶からGaN結晶が成長し、均一なGaN単結晶層が成長できる。バッファ層がないときはサファイア基板自身が種結晶となるため、方位が大きくばらついたGaNの六角柱の結晶が成長してしまうという内容である。

【0014】本発明のようにGaxAli-xN(0< X≤1)をバッファ層として形成した場合を従来のAl Nをバッファ層とした場合と比較すると以下のようになると考えられる。

【0015】まずバッファ層として、例えばX=1のGaNを形成する場合を考えると、GaNの融点は1100℃であり、A1Nの融点は1700℃である。このため600℃でGaNのバッファ層を形成すると、バッファ層は多結晶の層が成長する。次にこの多結晶のGaNバッファ層の上にGaNのエピタキシャル層を成長するために1000℃まで温度を上げると、GaNのバッファ層は部分的に単結晶化し、A1Nをバッファ層とした場合と同様に、GaNエピタキシャル層用の種結晶として作用することになる。

【0016】しかもAlNをバッファ層として形成した場合よりも、

融点が低いので温度を上昇しているときに容易に単結晶化しやすい。このため、バッファ層の厚さを、厚くしてもバッファー層としての効果が期待できる。 バッファ層がGaNなので、その上にGaNのエピタキシャル層を成長する場合、同一材料の上に同一材料を成長するため結晶性の向上が期待できる。等の利点があると考えられる。

【0017】以上のことを確認するため、AIN、Ga o. 5 Alo. 5 N、GaNの3種類のバッファ層を6 00℃でそれぞれサファイア基板上に形成し、その上に 1000℃でGaNエピタキシャル層を4μmの厚さで 成長した場合の、GaNエピタキシャル層のダブルクリ スタルX線ロッキングロッキングカーブの半値巾(FW MH: full width at half-max imum)とバッファー層の膜厚との関係を求めた図を 図3に表す。FWMHは小さいほど結晶性がよい。

【0018】図3に示すようにGaNをバッファ層として形成した方が、広いバッファ層の膜厚範囲で結晶性がよく、Gao.5Alo.5Nはその中間に位置し、上記考察どおりの効果があることが判明した。

【0019】図4~図7に、サファイア基板上に形成するGaNバッファ層の膜厚を変え、さらにその上にGaNのエピタキシャル層を 4μ m成長させた場合の、GaNエピタキシャル層の表面 の結品構造を表す顕微鏡写真図を示す。図4から図7まで順に、バッファ層厚さは 0.002μ m、 0.07μ m、 0.20μ m、 0μ m (バッファ層無し) である。

【0020】これらの図を見ても分かるように、バッファ層がない場合は、表面に6角柱状の結晶が現れる。バッファ層を形成する際の条件にもよるが、バッファ層を形成するにしたがって表面が鏡面均一になる傾向がある。しかしバッファ層が厚すぎると、表面の状態(表面モフォロジー)が悪くなる傾向にある。したがって好ましいバッファ層の厚さは0.01 μ mから0.2 μ mの間である。

【0021】また本発明の結晶成長方法によるバッファ層は、サファイア基板上だけでなく窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を有する層であれば、どの層に形成してもよい。例えばn型GaNエピタキシャル層の上に、p型不純物であるMgがドープされたp型GaNエピタキシャル層を形成したい場合、前記n型GaNエピタキシャル層の上にバッファ層を形成し、そのバッファ層の上にp型GaNエピタキシャル層を成長させることもできる。

[0022]

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。但し以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための方法を例示するものであって、本発明の方法は成長条件、有機金属化合物ガスの種類、使用材料等を下記のものに特定するものではない。この発明の成長方法は、特許請求の範囲において種々の変更を加えることができる。

【0023】図8に示す装置を用いて窒化ガリウム系化 合物半導体の結晶成長を行った。

【実施例1】下記の工程でサファイア基板にGaNのエピタキシャル層を $4\mu m$ の膜厚で成長させた。 洗浄された2 インチ ϕ のサファイア基板をサセプター2 の上に載せる。 ステンレス製の反応容器1 内の空気を、排気ポンプ6 で排気した後、さらに内部を H_2 で置換す

その後、H2ガスを反応ガス噴射管4と、反応 容器1上部の副噴射管5とから、反応容器1内に供給し ながら、サセプター2をヒータ3によって1060℃ま で加熱する。 この状態を10分間保持し、サファイ ア基板表面の酸化膜を除去する。 次にサセプター2 の温度を500℃まで下げて、温度が安定するまで静置 続いて副噴射管5からH2とN2の混合ガス を供給し、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH2 ガスの混合ガスを供給する。副噴射管5から供給するH 2ガスとN2ガスの流量はそれぞれ10リットル/分、 反応ガス噴射管4から供給するアンモニアガスの流量は 4リットル/分、H2ガスの流量は1リットル/分と し、この状態でサセプター2の温度が500℃に安定す るまで待つ。 その後、バッファー層を形成するた め、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH2ガスに 加えて、TMG(トリメチルガリウム)ガスを2.7× 10-5 モル/分で1分間流す。 次にTMGガスの みを止めて、バッファ層の成長を止める。ここで膜厚 0. 02 μ mのバッファ層が形成できた。さらに他のガ スは流しながらサセプター2の温度を1000℃まで上 昇させる。 サセプター2の温度が1020℃まで上 昇した後、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH2 ガスに加えて、TMGガスを5. 4×10-5モル/分 の流量で60分間供給して、GaNエピタキシャル層 を、4.0μmの膜厚で成長させる。この間、副噴射管 5から常にH2とN2ガスを前述の条件で供給し続け、 反応ガスで反応容器内が汚染されないようにしている。 またサセプター2は均一に結晶が成長するように、モー タ7で5rpmで回転させる。なお当然のことではある が、ガスを供給している間、排気ポンプ6の配管と分岐 した排気管8から、供給しているガスを外部へ放出して いる。上記のようにしてサファイア基板上に、膜厚 0. 02 mのGaNバッファ層、その上に4μmのGaN エピタキシャル層を成長させた。

[0024]

【比較例1】 のバッファ層を形成する工程において、 A 1 Nのバッファ層を 0. 0 2 μ mの膜厚で形成する以外は、実施例1と同様にして A 1 Nバッファ層の上に 4 μ mの G a Nエピタキシャル層を成長させた。なお A 1 Nバッファ層を形成する際、 において、反応ガス噴射管 4 からアンモニアガスと H 2 ガスに加えて、 T M A (トリメチルアルミニウム)を 2. 7×10⁻⁵ モル/分で1分間流した。

【0025】成長後ホール測定を室温で行い、本発明によるGaNエピタキシャル層と、比較例1によるGaNエピタキシャル層の、キャリアー濃度と移動度とをそれぞれ求め、その結果による、キャリアー濃度、および移動度の面内分布を表す図を、図9および図10に示す。本発明は図9、比較例は図10、キャリア濃度は●、移動度は○で示している。

【0026】ノンドープの結晶を成長した場合はキャリア濃度が小さく、しかも移動度が大きい程、結晶性が良くまた不純物濃度が小さいことを表す。

【0027】本発明によるGaNは、キャリア濃度が 4×10^{16} / cm^3 、移動度 $600cm^2$ / $V\cdot sec$ と非常によい値を示す。一方、AlNをバッファ層とした比較例1は、キャリア濃度が 1×10^{18} / cm^3 、および移動度が約 $90cm^2$ / $V\cdot sec$ であった。

【0028】 [比較例2] のバッファ層を形成する工程において、Gao. 5Alo. 5Nのバッファ層を 0.02μ mの膜厚で形成する以外は、実施例1と同様にしてバッファ層の上にGaNエピタキシャル層を成長した。なおバッファ層を形成する際、反応ガス噴射管4からアンモニアガスと、H2ガスに加えて、TMGを 2.7×10^{-5} モル/分、TMAを 2.7×10^{-5} モル/分でそれぞれ 0.5 分間流した。この GaN エピタキシャル層も図3に示すように、優れた X線ロッキングカーブを示し、また顕微鏡観察による表面モフォロジーは実施例1と同等、キャリア濃度および移動度は、実施例1と比較例1との中間に位置するものであった。

【0029】 [実施例2] においてバッファー層の成長温度を600℃とし、のガス流時間を2.5分間に変えて、バッファ層の膜厚を 0.05μ mとする他は、実施例1と同様にしてGaNエピタキシャル層を成長した。このGaNエピタキシャル層も表面モフォロジーは実施例1と同等、X線ロッキングカーブの半値巾は3分と優れた結晶性を示し、キャリア濃度、移動度とも実施例1と同等であった。

【0030】 [実施例3] においてバッファー層の成長温度を800℃とする他は、実施例1と同様にしてGaNエピタキシャル層を成長した。このGaNエピタキシャル層も表面モフォロジーは実施例1と同等、X線ロッキングカーブの半値巾は3分と優れた結晶性を示し、キャリア濃度、移動度とも実施例1と同等であった。

【0031】 [実施例4] のバッファ層を形成する工程において、実施例2と同様の条件で、 Gao. 5A lo. 5Nのバッファ層を 0.02μ mの膜厚で形成し、 において、反応ガス噴射管4からアンモニアガスと H_2 ガスに加えて、TMAガスを 2.7×10^{-5} モル/分、TMGガスを 2.7×10^{-5} モル/分の流量で60分間供給して、Gao. 5Alo. 5Nエピタキシャル層を 4.0μ mの膜厚で成長させる他は、実施例 1と同様にして、サファイア基板上に、膜厚 0.02μ mのGao. 5Alo. 5Nエピタキシャル層を成長させた。このGao. 5Alo. 5Nエピタキシャル層を成長させた。このGao. 5Alo. 5Nエピタキシャル層を成長させた。このGao. 5Alo. 5Nエピタキシャル層を成長

【0032】<u>[実施例5]</u> において、アンモニアガス、H2ガス、およびTMGガスに加えて、Cp2Mg

(ビスシクロペンタジエニルマグネシウム) ガスを流しながら、GaNxピタキシャル層にp型の不純物であるMgをドープして、p型GaNxピタキシャル層を4. 0μ mの膜厚で成長させた。上記のようにしてサファイア基板上に、膜厚 0.02μ mのGaNバッファ層、その上にMgを 10^2 0/cm³ドープした膜厚 4.0μ mのp型GaNxピタキシャル層を成長させた。このp型GaNxピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であり、キャリア濃度 2.0×10^{15} /cm³、移動度9.4 cm²/V·secと窒化ガリウム系化合物半導体では、初めてp型特性を示した。このことはこのxピタキシャル膜の結晶性が非常に優れていることを示している。

【0033】 [実施例6] 実施例1で得た膜厚4 μ mの GaNエピタキシャル層の上に、実施例6と同様にして、膜厚0.02 μ mのGaNバッファ層、その上にM $gを10^2$ 0/c m^3 ドープした膜厚4.0 μ mの p型 GaNエピタキシャル層を成長させた。この p型 GaN エピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であり、キャリア濃度3.5×10 1 5/c m^3 、移動度8.5 c m^2 /V・s e c と同じく p型特性を示した。

[0035]

【比較例3】 A 1 Nのバッファ層を 0. 0 2 μ mの 膜厚で形成する以外は、実施例 8 と同様に S i をドープして、サファイア基板上に形成した A 1 Nバッファ層の上に、さらに 4 μ mの n型 G a Nエピタキシャル層を成長させた。この n型 G a Nエピタキシャル層は、キャリア 濃度が 5. 0 × 10 18 / c m³ あり、比較例 1 程のキャリア 濃度は得られず、不純物により補償されて低くなっていると考えられる。

[0036]

【発明の効果】以上説明したように、GaxAl1-xN(0<X≤1)をバッファ層に形成することによって、その上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が、飛躍的に向上する。例えば、結晶のホール測定において、移動度600cm²/V·secという値は、窒化ガリウム系化合物半導体結晶では最も優れた値である。さらにバッファ層を形成することによって、そ

の上に成長させるMgをドープしたGaNエピタキシャ ル層が、何の処理も無しにp型を示す。これは全く初め てのことであり、本発明の方法で成長させた窒化ガリウ ム系化合物半導体の結晶性がいかに優れているかを示す ものである。またそのバッファ層上に成長させるSiを ドープしたn型GaNも、AINをバッファ層としたも のに比較して、非常に高いキャリア濃度を示す。さらに また、従来のAlNバッファ層に比べて、本発明のバッ ファ層を成長するための条件が緩やかである。すなわち 広いバッファ層の厚みの範囲で、その上に成長させる窒 化ガリウム系化合物半導体層の結晶性がよい。このため. 発光素子を形成する際の量産性に優れている。このよう に本発明の技術を用いることにより、窒化ガリウム系化 合物半導体の結晶を利用して、青色発光ダイオードはも ちろんのこと、半導体レーザーまで、実用化に向けてそ の用途は非常に大きいものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の結晶成長方法によるエピタキシャルウエハーの構造を表す概略断面図。

【図2】 従来の結晶成長方法によるエピタキシャルウエハーの構造を表す概略断面図。

【図3】 GaNエピタキシャル層のダブルクリスタル X線ロッキングロッキングカーブの半値巾(FWMH) と、バッファー層の膜厚との関係を表す図。

【図4】 GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す 顕微鏡写真図。

【図5】 GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す 顕微鏡写真図。

【図6】 GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す 顕微鏡写真図。

【図7】 GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す 顕微鏡写真図。

【図8】 本発明に使用した装置の部分概略断面図。

【図9】 本発明によるGaN結晶のホール測定結果による、キャリアー濃度、および移動度の面内分布を表す図

【図10】 従来法によるGaN結晶のホール測定結果による、キャリアー濃度、および移動度の面内分布を表す図。

【符号の説明】

1・・・反応容器

2・・・サセプター

3・・・ヒータ4・・・反応ガス噴射管

5・・・副噴射管

6・・・排気ポンプ

7・・・モーター

8・・・排気管

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応容器内に反応ガスを供給し、低温で成長させるバッファ層の上に、高温で成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法において、

前記バッファ層の一般式が、 $Ga \times AII-xN$ (但し $Xは0 < X \le 1$ の範囲である)で示され、さらに、そのバッファ層と前記窒化ガリウム系化合物半導体とが同一組成を有することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項2】 基板の上に、一般式がGaxAli-xN(但しXは0 < X \leq 1 0 範囲である。)で示されるバッファ層を成長させ、このバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項3】 窒化ガリウム系化合物半導体の上に、一般式が $GaxAl_{1-x}N$ (但しXは0 < X \leq 1 の範囲である。)で示されるバッファ層を成長させ、さらにこのバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項4】 前記バッファ層の厚さが0.002μm 以上、0.5μm以下であることを特徴とする請求項1 記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はサファイア等の基板上に、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法に関し、特に結晶性の優れた窒化ガリウム系半導体化合物のエピタキシャル層の成長方法に関する。

[0002]

【従来の技術及びその問題点】最近、窒化ガリウム系化合物半導体、例えば、一般式が [GaxAli-xN(但し、Xは0≦X≦1の範囲にある)] の青色発光デバイスが注目されている。窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法として、有機金属化合物気相成長法(以下MOCVD法という。)がよく知られている。この方法はサファイア基板を設置した反応容器内に、反応ガスとして有機金属化合物ガスを供給し、結晶成長温度をおよそ900℃~1100℃の高温で保持して、基板上に化合物半導体結晶のエピタキシャル層を成長させる方法である。例えばGaNエピタキシャル層を成長させる場合には、III族ガスとしてトリメチルガリウムと、V族ガスとしてアンモニアガスとを使用する。

【0003】このようにして成長させた窒化ガリウム系 化合物半導体のエピタキシャル層を発光デバイスとして 用いるためには、第一に結晶性を向上させることが不可 欠である。

【0004】また、MOCVD法を用いてサファイア基板上に直接成長された、例えばGaN層の表面は、6角ピラミッド状、ないしは6角柱状の成長パターンとなって無数の凹凸ができ、その表面モフォロジーが極めて悪くなる欠点がある。表面に無数の凹凸がある表面モフォロジーの極めて悪い半導体の結晶層を使用して青色発光デバイスを作ることは、非常に歩留が悪く、ほとんど不可能であった。

【0005】このような問題を解決するために、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる前に、基板上にAINのバッファ層を成長させる方法が提案されている {Appl. Phys. Lett 48, (1986),353、(アプライドフィズィックス レターズ48巻、1986年、353頁、および特開平2-229476号公報 。この方法は、サファイア基板上に、成長温度400~900℃の低温で、膜厚が100~500オングストロームのAINのバッファ層を設けるものである。この方法はバッファ層であるAIN層上にGaNを成長させることによって、GaN半導体層の結晶性および表面モフォロジーを改善できる特徴がある。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記方法は、バッファ層の成長条件が厳しく制限され、しかも膜厚を100~500オングストロームと非常に薄い範囲に厳密に設定する必要があるため、そのバッファ層を、大面積のサファイア基板、例えば約50mmがのサファイア基板上全面に、均一に一定の膜厚で形成することが困難である。したがって、そのバッファ層の上に形成する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モフォロジーを歩留よく改善することが困難であり、またその結晶性は未だ実用的な発光ダイオード、半導体レーザー等を作るまでには至っておらず、さらなる結晶性の向上が必要であった。

【0007】本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところはバッファ層上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モフォロジーが実用レベルにまで改善でき、さらに窒化ガリウム系化合物半導体が安定して、歩留よく成長できるための、成長方法を提供するものである。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、反応容器内に反応ガスを供給し、低温で成長させるバッファ層の上に、高温で成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法であって、前記バッファ層の一般式がGaxAli-xNで表されることを特徴とするものである。但

しXは0<X≤1の範囲に特定される。

【0009】前記バッファ層の厚さは0.002μm以上、0.5μm以下、さらに好ましくは0.01~0.2μmの範囲に調整する。その厚さが0.02μmより薄く、また、0.5μmより厚いと、バッファ層の上に形成する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶の表面モフォロジーが悪くなる傾向にある。

【0010】また前記バッファ層の成長温度は200℃以上900℃以下、好ましくは400~800℃の範囲に調整する。200℃より低いと、バッファ層が形成しにくく、また900℃より高いと、バッファ層が単結晶となってしまい、以下に述べるバッファ層としての作用を果たさなくなる傾向にある。

[0011]

【作用】図1にGaxAl1-xN(0<X≦1)をバッファ層として、その上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させた場合のエピタキシャルウエハーの構造を表す断面図を示し、図2にAlNをバッファ層として、同じくその上に、同じく結晶を成長させた場合の、エピタキシャルウエハーの構造を表す断面図を示す。本発明のバッファ層は従来のバッファ層に比べて、厚さの許容範囲が大きいため、歩留良くバッファ層および窒化ガリウム系化合物半導体結晶が成長できる。

【0012】ところでAINをバッファー層として窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法はThin Solid Films.163, (1988), 415 (ツィン ソリッド フィルムズ 163巻、1988年、415頁)、およびAppl. Phys. Lett 48, (1986), 353 (アプライドフィズィックス レターズ 48巻、1986年、353頁)等に詳しく述べられているが、それらの文献に記載されているバッファ層の作用を簡単に述べると以下の内容である。

【0013】低温(約600℃)で成長させるAINは多結晶層であり、この層が、例えばGaNを成長させるために約1000℃にまで温度を上げる際、層が部分的に単結晶化する。部分的に単結晶化した部分が、1000℃でGaNを成長させる時に方位の揃った種結晶となり、その種結晶からGaN結晶が成長し、均一なGaN単結晶層が成長できる。バッファ層がないときはサファイア基板自身が種結晶となるため、方位が大きくばらついたGaNの六角柱の結晶が成長してしまうという内容である。

【0014】本発明のようにGaxAl1-xN(0< X≤1)をバッファ層として形成した場合を従来のAl Nをバッファ層とした場合と比較すると以下のようになると考えられる。

【0015】まずバッファ層として、例えばX=1のG aNを形成する場合を考えると、GaNの融点は110 0℃であり、A1Nの融点は1700℃である。このた め600℃でGaNのバッファ層を形成すると、バッファ層は多結晶の層が成長する。次にこの多結晶のGaNバッファ層の上にGaNのエピタキシャル層を成長するために1000℃まで温度を上げると、GaNのバッファ層は部分的に単結晶化し、AINをバッファ層とした場合と同様に、GaNエピタキシャル層用の種結晶として作用することになる。

【0016】しかもAINをバッファ層として形成した場合よりも、 融点が低いので温度を上昇しているときに容易に単結晶化しやすい。このため、バッファ層の厚さを、厚くしてもバッファー層としての効果が期待できる。 バッファ層がGaNなので、その上にGaNのエピタキシャル層を成長する場合、同一材料の上に同一材料を成長するため結晶性の向上が期待できる。等の利点があると考えられる。

【0017】以上のことを確認するため、A1N、Ga0.5Alo.5N、GaNの3種類のバッファ層を600℃でそれぞれサファイア基板上に形成し、その上に1000℃でGaNエピタキシャル層を4μmの厚さで成長した場合の、GaNエピタキシャル層のダブルクリスタルX線ロッキングロッキングカーブの半値巾(FWMH:full width at half-maximum)とバッファー層の膜厚との関係を求めた図を図3に表す。FWMHは小さいほど結晶性がよい。

【0018】図3に示すようにGaNをバッファ層として形成した方が、広いバッファ層の膜厚範囲で結晶性がよく、Gao.5Alo.5Nはその中間に位置し、上記考察どおりの効果があることが判明した。

【0019】図4~図7に、サファイア基板上に形成するGaNバッファ層の膜厚を変え、さらにその上にGaNのエピタキシャル層を 4μ m成長させた場合の、GaNエピタキシャル層の表面<u>の結品構造</u>を表す顕微鏡写真図を示す。図4から図7まで順に、バッファ層厚さは 0.002μ m、 0.07μ m、 0.20μ m、 0μ m (バッファ層無し) である。

【0020】これらの図を見ても分かるように、バッファ層がない場合は、表面に6角柱状の結晶が現れる。バッファ層を形成する際の条件にもよるが、バッファ層を形成するにしたがって表面が鏡面均一になる傾向がある。しかしバッファ層が厚すぎると、表面の状態(表面モフォロジー)が悪くなる傾向にある。したがって好ましいバッファ層の厚さは0.01μmから0.2μmの間である。

【0021】また本発明の結晶成長方法によるバッファ層は、サファイア基板上だけでなく窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を有する層であれば、どの層に形成してもよい。例えばn型GaNエピタキシャル層の上に、p型不純物であるMgがドープされたp型GaNのエピタキシャル層を形成したい場合、前記n型GaNエピタキシャル層の上にバッファ層を形成し、その

バッファ層の上にp型GaNエピタキシャル層を成長させることもできる。

[0022]

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。但し以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための方法を例示するものであって、本発明の方法は成長条件、有機金属化合物ガスの種類、使用材料等を下記のものに特定するものではない。この発明の成長方法は、特許請求の範囲において種々の変更を加えることができる。

【0023】図8に示す装置を用いて窒化ガリウム系化 合物半導体の結晶成長を行った。

【実施例1】下記の工程でサファイア基板にGaNのエ ピタキシャル層を4μmの膜厚で成長させた。 された2インチφのサファイア基板をサセプター2の上 ステンレス製の反応容器1内の空気を、 に載せる。 排気ポンプ6で排気した後、さらに内部をH2で置換す その後、H2ガスを反応ガス噴射管4と、反応 容器1上部の副噴射管5とから、反応容器1内に供給し ながら、サセプター2をヒータ3によって1060℃ま この状態を10分間保持し、サファイ で加熱する。 ア基板表面の酸化膜を除去する。 次にサセプター2 の温度を500℃まで下げて、温度が安定するまで静置 続いて副噴射管5からH2とN2の混合ガス を供給し、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH2 ガスの混合ガスを供給する。副噴射管5から供給するH 2ガスとN2ガスの流量はそれぞれ10リットル/分、 反応ガス噴射管4から供給するアンモニアガスの流量は 4 リットル/分、H2ガスの流量は1リットル/分と し、この状態でサセプター2の温度が500℃に安定す るまで待つ。 その後、バッファー層を形成するた め、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH2ガスに 加えて、TMG (トリメチルガリウム) ガスを2. 7× 10-5 モル/分で1分間流す。 次にTMGガスの みを止めて、バッファ層の成長を止める。ここで膜厚 0. 02 μ mのバッファ層が形成できた。さらに他のガ スは流しながらサセプター2の温度を1000℃まで上 昇させる。 サセプター2の温度が1020℃まで上 昇した後、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH2 ガスに加えて、TMGガスを5. 4×10-5モル/分 の流量で60分間供給して、GaNエピタキシャル層 を、4.0μmの膜厚で成長させる。この間、副噴射管 5から常にH2とN2ガスを前述の条件で供給し続け、 反応ガスで反応容器内が汚染されないようにしている。 またサセプター2は均一に結晶が成長するように、モー タ7で5rpmで回転させる。なお当然のことではある が、ガスを供給している間、排気ポンプ6の配管と分岐 した排気管8から、供給しているガスを外部へ放出して いる。上記のようにしてサファイア基板上に、膜厚 0. 02 mのGaNバッファ層、その上に4μmのGaN

エピタキシャル層を成長させた。

[0024]

【比較例 1 】 のバッファ層を形成する工程において、 A1Nのバッファ層を 0.02μ mの 膜厚で形成する以外は、実施例 1 と同様にして A1Nバッファ層の上に 4μ mの GaN エピタキシャル層を成長させた。 なお A1N バッファ層を形成する際、 において、反応ガス噴射管 4 からアンモニアガスと H_2 ガスに加えて、 TMA (トリメチルアルミニウム)を 2.7×10^{-5} モル/分で 1 分間流した。

【0025】成長後ホール測定を室温で行い、本発明によるGaNエピタキシャル層と、比較例1によるGaNエピタキシャル層の、キャリアー濃度と移動度とをそれぞれ求め、その結果による、キャリアー濃度、および移動度の面内分布を表す図を、図9および図10に示す。本発明は図9、比較例は図10、キャリア濃度は●、移動度は○で示している。

【0026】ノンドープの結晶を成長した場合はキャリア濃度が小さく、しかも移動度が大きい程、結晶性が良くまた不純物濃度が小さいことを表す。

【0027】本発明によるGaNは、キャリア濃度が 4×10^{16} / cm^3 、移動度 $600cm^2$ / $V\cdot sec$ と非常によい値を示す。一方、A1Nをバッファ層とした比較例1 は、キャリア濃度が 1×10^{18} / cm^3 、および移動度が約 $90cm^2$ / $V\cdot secconore$ た。

【0028】 [比較例2] のバッファ層を形成する工程において、Gao.5Alo.5Nのバッファ層を 0.02 μ mの膜厚で形成する以外は、実施例1と同様にしてバッファ層の上にGaN エピタキシャル層を成長した。なおバッファ層を形成する際、反応ガス噴射管4からアンモニアガスと、H2 ガスに加えて、TMGを2.7× 10^{-5} モル/分、TMAを2.7× 10^{-5} モル/分でそれぞれ0.5分間流した。このGaN エピタキシャル層も図3に示すように、優れた X 線ロッキングカーブを示し、また顕微鏡観察による表面モフォロジーは実施例1と同等、キャリア濃度および移動度は、実施例1と比較例1との中間に位置するものであった。

【0029】 [実施例2] においてバッファー層の成長温度を600℃とし、 のガス流時間を2.5分間に変えて、バッファ層の膜厚を 0.05μ mとする他は、実施例1と同様にしてGaNエピタキシャル層を成長した。このGaNエピタキシャル層も表面モフォロジーは実施例1と同等、X線ロッキングカーブの半値巾は3分と優れた結晶性を示し、キャリア濃度、移動度とも実施例1と同等であった。

【0030】 [実施例3] においてバッファー層の成長温度を800℃とする他は、実施例1と同様にしてGaNエピタキシャル層を成長した。このGaNエピタキシャル層も表面モフォロジーは実施例1と同等、X線ロ

ッキングカーブの半値巾は3分と優れた結晶性を示し、 キャリア濃度、移動度とも実施例1と同等であった。

【0031】 [実施例4] のバッファ層を形成する工程において、実施例2と同様の条件で、 Gao.5A 10.5Nのバッファ層を 0.02μ mの膜厚で形成し、 において、反応ガス噴射管 4からアンモニアガスと H_2 ガスに加えて、TMAガスを 2.7×10^{-5} モル/分、TMGガスを 2.7×10^{-5} モル/分、TMGガスを 2.7×10^{-5} モル/分の流量で60分間供給して、Gao.5Alo.5Nエピタキシャル層を 4.0μ mの膜厚で成長させる他は、実施例1と同様にして、サファイア基板上に、膜厚 0.02μ mのGao.5Alo.5Nエピタキシャル層を成長させた。このGao.5Alo.5Nエピタキシャル層をすた。このGao.5Alo.5Nエピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であった。

【0033】 [実施例6] 実施例1で得た膜厚 4μ mの GaNエピタキシャル層の上に、実施例6と同様にして、膜厚 0.02μ mのGaNバッファ層、その上にM $gを10^{20}$ / cm^3 ドープした膜厚 4.0μ mのp型 GaNエピタキシャル層を成長させた。このp型GaNエピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であり、キャリア濃度 3.5×10^{15} / cm^3 、移動度 $8.5cm^2$ / $V\cdot sec$ と同じくp型特性を示した。

【0034】 [実施例7] において、アンモニアガス、H2ガス、およびTMGガスに加えて、シラン(SiH4)ガスを流しながら、GaNエピタキシャル層に n型の不純物であるSiをドープして、4.0μmの膜厚で成長させた。上記のようにしてサファイア基板上に、膜厚0.02μmのGaNバッファ層その上に、Siを約10²⁰/cm³ドープした膜厚4μmのn型GaNエピタキシャル層を成長させた。このn型GaNエピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であり、キャリア濃度1.0×10¹⁹/cm³と非常に高いキャリア濃度を示した。

[0035]

【比較例3】 A 1 Nのバッファ層を 0.02μmの膜厚で形成する以外は、実施例 8 と同様に S i をドープして、サファイア基板上に形成した A 1 Nバッファ層の上に、さらに 4μmの n型 G a Nエピタキシャル層を成長させた。この n型 G a Nエピタキシャル層は、キャリア濃度が 5.0×10¹⁸/cm³ あり、比較例 1 程のキャリア濃度は得られず、不純物により補償されて低くなっていると考えられる。

[0036]

【発明の効果】以上説明したように、GaxAlュ-x N(0<X≤1)をバッファ層に形成することによっ て、その上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の 結晶性が、飛躍的に向上する。例えば、結晶のホール測 定において、移動度600cm²/V・secという値 は、窒化ガリウム系化合物半導体結晶では最も優れた値 である。さらにバッファ層を形成することによって、そ の上に成長させるMgをドープしたGaNエピタキシャ ル層が、何の処理も無しにp型を示す。これは全く初め てのことであり、本発明の方法で成長させた窒化ガリウ ム系化合物半導体の結晶性がいかに優れているかを示す ものである。またそのバッファ層上に成長させるSiを ドープしたn型GaNも、AINをバッファ層としたも のに比較して、非常に高いキャリア濃度を示す。さらに また、従来のAINバッファ層に比べて、本発明のバッ ファ層を成長するための条件が緩やかである。すなわち 広いバッファ層の厚みの範囲で、その上に成長させる窒 化ガリウム系化合物半導体層の結晶性がよい。このため 発光素子を形成する際の量産性に優れている。このよう に本発明の技術を用いることにより、窒化ガリウム系化 合物半導体の結晶を利用して、青色発光ダイオードはも ちろんのこと、半導体レーザーまで、実用化に向けてそ

の用途は非常に大きいものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の結晶成長方法によるエピタキシャルウエハーの構造を表す概略断面図。

【図2】 従来の結晶成長方法によるエピタキシャルウエハーの構造を表す概略断面図。

【図3】 GaNエピタキシャル層のダブルクリスタル X線ロッキングロッキングカーブの半値巾(FWMH) と、バッファー層の膜厚との関係を表す図。

【図4】 GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す 顕微鏡写真図。

【図5】 GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す 顕微鏡写真図。

【図6】 GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す 顕微鏡写真図。

【図7】 GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す 顕微鏡写真図。

【図8】 本発明に使用した装置の部分概略断面図。

【図9】 本発明によるGaN結晶のホール測定結果による、キャリアー濃度、および移動度の面内分布を表す図

【図10】 従来法によるGaN結晶のホール測定結果による、キャリアー濃度、および移動度の面内分布を表す図。

【符号の説明】

1・・・反応容器

2・・・サセプター

3・・・ヒータ4・・・反応ガス噴射管

5・・・副噴射管

6・・・排気ポンプ

7・・・モーター

8・・・排気管